

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-055718

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

H01B 1/16
H01G 9/038
H01G 9/035
H01M 6/22
H01M 10/40

(21)Application number : 08-208204 (71)Applicant : POLYTEC DESIGN:KK

(22)Date of filing : 07.08.1996 (72)Inventor : KURAMOCHI HIROSHI

(54) PASTE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high-ion conductivity and thermal and electrochemical stability so as to ensure a small-sized and thin electrochemical element by containing an insoluble electric insulation substance in an electrolyte in which an electrolyte is dissolved in organic solvent, viscosity increase agent, and organic solvent.

SOLUTION: An electrolyte is obtained when one or more types of electrolytes such as alkali metal salt, alkali earth metal salt, or class 3 or 4 ammonium salt is dissolved in one or more types of organic solvents such as ethylene carbonate or the like. As a viscosity increase agent, an urethane rubber to be dissolved in an electrolyte, an acryl resin or the like, and a colloid-shaped no-water silicon acid clay or the like are employed. In addition, as an electric insulation substance, plastic powder or glass fiber or the like is employed, and fiber-like or rod-like material of 1 to 100 micrometers in particle size or 1 to 100 micrometers in sectional diameter is preferable to function as a spacer. This electrolyte can be applied to an electrode, eliminating an impregnation process and separator paper without leakage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55718

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16		H 0 1 B 1/16	A
H 0 1 G	9/038		H 0 1 M 6/22	C
	9/035		10/40	A
H 0 1 M	6/22			B
	10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-208204

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月7日

(71) 出願人 391022083

株式会社ポリテック・デザイン
埼玉県浦和市別所7丁目18番6号

(72) 発明者 倉持 浩

埼玉県浦和市別所7-18-6 株式会社ポ
リテック・デザイン内

(74) 代理人 弁理士 新部 興治 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ペースト状電解質

(57) 【要約】

【課題】 各種の電気化学素子に応用することが可能な、高いイオン伝導性を有し、熱的および電気化学的に安定であり、電気化学素子の小型化および薄型化に対応できるようなペースト状電解質を提供する。

【解決手段】 (a) 有機溶媒に電解質を溶解させた電解液、(b) 増粘剤および(c) 前記有機溶媒に不溶で電気絶縁性を有する物質を含有することを特徴とするペースト状電解質。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 有機溶媒に電解質を溶解させた電解液、(b) 増粘剤および (c) 前記有機溶媒に不溶で電気絶縁性を有する物質を含有することを特徴とするペースト状電解質。

【請求項 2】 有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール-ジメチルエーテルおよびホルムアミドから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載のペースト状電解質。

【請求項 3】 電解質が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第 3 級アンモニウム塩および第 4 級アンモニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のペースト状電解質。

【請求項 4】 増粘剤が、アクリルゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリル樹脂、アクリルニトリル樹脂、フッ素ゴム、フッ素樹脂、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、無水ケイ酸およびクレアから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載のいずれかに記載のペースト状電解質。

【請求項 5】 有機溶媒に不溶で電気絶縁性を有する物質の形状が、粒径 1~100 μm の粒状もしくは断面直径が 1~100 μm の棒状または繊維状であることを特徴とする請求項 1、請求項 2、請求項 3 または請求項 4 のいずれかに記載のペースト状電解質。

【請求項 6】 有機溶媒に不溶で電気絶縁性を有する物質が、プラスチック粉末、エラストマー粉末、ガラス粉末、ガラス繊維、天然繊維、合成繊維またはセラミック粉末から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載のペースト状電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム一次電池、二次電池、電解コンデンサ、エレクトロクロミック等の電気化学素子に応用することのできるペースト状電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年において、電子機器装置の小型化および薄型化に伴い、電子機器に用いられるリチウム一次電池、二次電池、電解コンデンサ、エレクトロクロミック等の電気化学素子も小型化および薄型化が求められて

2

いる。これらの電気化学素子には、イオン伝導性材料として電解液が使用されている。通常、これらの電解液は、水または有機溶媒に電解質を溶解させた液状のものである。ところが、液状電解質は、電気化学素子の使用に際し、十分な封止手段を取らないと液漏れすることがあり、電気化学素子の特性が劣化したり、安全性の点で問題があり、小型化および薄型化には不向きである。

【0003】液状電解質の欠点を改良するために、電解液にゲル化剤を加えて、ゲル状としたゲル状電解質や、ペースト状電解質が知られている。電解液をゲル状やペースト状とすることにより、液漏れの心配がなくなり、さらにゲル状電解質の場合は電解液を可撓性のシート状とすることができるので、電気化学素子の小型化および薄型化に適している。従来ゲル状電解液に用いるゲル化剤としては、ゼラチン、寒天等の天然物もしくはヒドロキシエチルセルロース等の天然物の誘導体、あるいはポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシド等の合成高分子化合物が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ゲル状電解質やペースト状電解質に求められる特性としては、高いイオン伝導性を有し、熱的および電気化学的に安定であることが必要である。

【0005】しかしながら、従来のゲル状電解質やペースト状電解質は、ゲル強度が不十分であったり、イオン伝導性が不十分であったり、上記の特性を全て満たすものはないのが現状であった。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、各種の電気化学素子に応用することが可能な、高いイオン伝導性を有し、熱的および電気化学的に安定であり、電気化学素子の小型化および薄型化に対応できるようなペースト状電解質を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、増粘剤とともに電気絶縁性を有する物質を添加してペースト状電解質とすればよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、(a) 有機溶媒に電解質を溶解させた電解液、(b) 増粘剤および (c) 前記有機溶媒に不溶で電気絶縁性を有する物質を含有することを特徴とするペースト状電解質に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のペースト状電解質に用いる電解液は、通常の電気化学素子に用いられる電解液であれば特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメ

トキシエタン、1, 3-ジオキソラン、2-メトキシエトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール-ジメチルエーテルおよびホルムアミドから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒に、例えば過塩素酸リチウムやホウフ化リチウムなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第3級アンモニウム塩および第4級アンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種の電解質を溶解させたものを用いることができる。

【0010】本発明のペースト状電解質に用いる増粘剤は、電解液の粘度を上昇させるものであれば特に限定されないが、電解液に溶解して粘度を上昇させるものと、電解液に溶解せず分散して粘度を上昇させるものがある。電解液に溶解させるものとしては、例えば、アクリルゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリル樹脂、アクリルニトリル樹脂、フッ素ゴム、フッ素樹脂、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール等を挙げることができ、また、電解液に溶解せず混合して粘度を上昇させるものとしては、粒径がサブミクロンオーダーの無機微粒子を用いることができ、例えば、コロイド状の無水ケイ酸やクレー等を挙げることができる。

【0011】従来の電解液は粘度が低く電極へのコーティングは不可能であったため、例えばアルミニウム電解コンデンサの場合は、電極間に多孔質のセパレータ紙を挟んで巻回して組み立てた後電解液に浸漬し、電解液をセパレータ紙に含浸させて製造している。本発明のペースト状電解質は、高濃度であるため、電極にコーティングすることができるため、含浸工程が不要となり、製造工程を合理化できる。また、含浸に比べて、ペースト状電解質はムラなく塗布できるので、品質の向上につながる。また、ゲル状電解質と比べると、ゲル化のための工程が不要であり、電極へのなじみもよい。さらに、電解液と比べると、液漏れの可能性は少ない。

【0012】本発明の特徴は、電気化学素子の小型化および薄型化に対応するために、スペーサーとしての機能を発揮する電気絶縁性を有する物質を配合することにある。このような作用を有する電気絶縁性物質としては、前記有機溶媒に不溶であって、かつ電気絶縁性を有する必要がある、例えば、有機溶媒に不溶なプラスチック粉末やエラストマー粉末、ガラス粉末、ガラス繊維、天然繊維、合成繊維またはセラミック粉末等を挙げることができる。これらの電気絶縁性物質の形状は特に限定されないが、例えば粒状、棒状、繊維状のものが好ましい。本発明に用いることができる電気絶縁性物質は、あまり微細なものであると、スペーサーとしての機能を果たすことができないので、粒状のものであれば、粒径が1~100 μ m、好ましくは、3~50 μ mの範囲にあればよい。電気絶縁性化合物が棒状または繊維状の場合は、

断面直径が1~100 μ m、好ましくは、3~50 μ mの範囲にあればよく、長さは特に限定されない。粒径や断面直径が1 μ m未満の、いわゆるサブミクロンオーダーの粒状、棒状、繊維状の絶縁性物質では、スペーサーとしての機能を果たすことができず、好ましくない。

【0013】電気絶縁性物質を配合することにより、電極間の短絡を防ぐことができ、セパレータがいらなくなるので、電気化学素子の製造工程を簡略化することができる、コストダウンになる。また、電気絶縁性物質の粒径を変えることにより、電極間距離の調整が容易にできる。さらに、増粘剤の種類と添加量を変えることにより任意の粘度のペースト状電解質とすることができ、塗膜の厚みを容易に調製できる。

【0014】本発明のペースト状電解質の各成分の配合割合は、

(a) 電解液：100重量部

(b) 増粘剤：1~50重量部、好ましくは1~20重量部

(c) 電気絶縁性化合物：1~50重量部、好ましくは1~20重量部

の範囲で適宜選択すればよい。

【0015】本発明のペースト状電解質は、リチウム系電池用電解質、アルミニウム電解コンデンサ用電解質、電気二重層コンデンサ用電解質等の電気化学素子用の電解質として用いることができる。

【0016】従来の電解液を用いてアルミニウム電解コンデンサを製造するには、リード線を接合した陽極箔と陰極箔をセパレータ紙を介して重ね合わせ、巻回して形成した後、セパレータ紙に電解液を含浸させて製造している。

【0017】このような従来のアルミニウム電解コンデンサにおいては、電解質が液状であるためインピーダンス特性に劣り、また電解液が飛散、蒸発または氷結すると性状に作動しなくなってしまう。また、従来の電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサは、短絡防止のセパレータ紙を用いているので、セパレータ紙の厚さを薄くすることには限界があり、従って小型化および薄型化を図ることが困難であった。

【0018】一方、本発明のペースト状電解質の場合は、アルミニウム極箔にペースト状電解質を塗布するだけでよいので、アルミニウム電解コンデンサの製造工程を簡略化できる。また、本発明のペースト状電解質には、スペーサーの機能を有する電気絶縁性物質が配合されているので、セパレータ紙を用いる必要はない。そのため、アルミニウム電解コンデンサの小型化および薄型化を図ることができる。

【0019】さらに、本発明の電解質はペースト状であるため、液漏れの心配はない。

【0020】以下実施例により、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるも

のではない。

【0021】

*【実施例】

* 実施例1

- | | |
|------------------------------|--------|
| (a) 過塩素酸リチウムの1Mプロピレンカーボネート溶液 | 100重量部 |
| (b) アクリルゴム | 10重量部 |
| (c) ポリエチレン粉末(平均粒径10 μ m) | 10重量部 |

上記(a)の電解液に、(b)の増粘剤と(c)の電気 ※のペースト状電解質を得た。

絶縁性物質を加え、攪拌混合して、粘度300CS程度※ 【0022】実施例2

- | | |
|------------------------------|--------|
| (a) アルミ電解コンデンサ用エチレングリコール系電解液 | 100重量部 |
| (b) 無水ケイ酸 | 5重量部 |
| (c) 66ナイロン粉末(平均粒径15 μ m) | 10重量部 |

上記(a)の電解液(電解質:アジピン酸10%、ホウ ☆ペースト状電解質を得た。

酸10%含有)に、(b)の増粘剤と(c)の電気絶縁 【0023】実施例3

性物質を加え、攪拌混合して、粘度700CS程度のペ★

- | | |
|------------------------------|--------|
| (a) アルミ電解コンデンサ用三級塩電解液 | 100重量部 |
| (b) アクリルゴム | 10重量部 |
| (c) 66ナイロン粉末(平均粒径15 μ m) | 10重量部 |

上記(a)の電解液(γ -ブチロラクトンにフタル酸トリエチルアミン塩20%溶解したもの)に、(b)の増粘剤と(c)の電気絶縁性物質を加え、攪拌混合して、粘度500CS程度のペースト状電解質を得た。

【発明の効果】本発明のペースト状電解質は、以下のよう
な優れた効果がある。

【0027】(1)電極へ塗布することができるので、
従来のような電解液を含浸させる工程が不要であり、電
気化学素子の製造工程を簡素化でき、生産性が向上す
る。

【0028】(2)セパレータが不要であるため、電気
化学素子の小型および薄型化を図ることができ、電気化
学素子の性能の向上、大容量化、電気抵抗低下を図るこ
とができる。

【0029】(3)液漏れすることがないので、容器を
厳重に気密化する必要がないため製造コストを低減する
ことができ、安全性も向上する。

【0024】実施例1～実施例3で調製した各々のペ
ースト状電解質を、板状電極に塗布したところ、10～3
0 μ mの厚さでコーティングすることができた。電極に
塗布したペースト状電解質膜の電気抵抗値は、いずれも
10⁻³S/cmオーダーであり、各々用いた電解液の電気
抵抗値とほぼ同等であった。

【0025】なお、コーティングした電極を重ね合わせ
たが、電極間で短絡することはなかった。

【0026】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H01G 9/02

技術表示箇所

311